

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

15

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 18/73, 18/48, 18/22	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/43328 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. November 1997 (20.11.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02315 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. Mai 1997 (07.05.97) (30) Prioritätsdaten: 196 18 825.3 10. Mai 1996 (10.05.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GANSTER, Otto [DE/DE]; Droste-Hülshoff-Strasse 5, D-51519 Odenthal (DE). BÜCHNER, Jörg [DE/DE]; Seelsheide 17, D-51467 Bergisch Gladbach (DE). KENNDORFF, Jochen, Werner [DE/DE]; Karl-Marx-Strasse 95, D-21629 Neu Wulmstorf (DE). SACHAU, Günther [DE/DE]; Lessingstrasse 21, D-25451 Quickborn (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: HYDROPHILIC, SELF-ADHESIVE POLYURETHANE GEL SUBSTANCES (54) Bezeichnung: HYDROPHILE, SELBSTKLEBENDE POLYURETHAN-GELMASSEN (57) Abstract <p>The invention relates to improved hydrophilic, polyurethane gel substances and foams, the use of polyurethane gel substances for pressure-distributing, in particular self-adhesive polyurethane-(foam) gels, and the use of said polyurethane gel substances for moulded structures and adhesive coatings.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte hydrophile Polyurethan-Gelmassen und Schäume hieraus, die Verwendung der Polyurethan-Gelmassen für druckverteilenden insbesondere selbsthaftenden Polyurethan-(Schaum-)Gele hieraus sowie die Verwendung der Polyurethangelmassen für Formkörper und Haftschichten.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Hydrophile, selbstklebende Polyurethan-Gelmassen

- Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte hydrophile Polyurethan-Gelmassen und
- 5 Schäume hieraus, die Verwendung der Polyurethan-Gelmassen für druckverteilende insbesondere selbsthaftende Polyurethan-(Schaum-)Gele hieraus sowie die Verwendung der Polyurethangelmassen für selbstklebende und druckverteilende Materialien und Haftklebeschichten.
- 10 Polyurethanele und Schäume hieraus sind z.B. bekannt aus EP 0 057 839, EP 0 147 588 oder US 4,661,099 sowie aus den Anmeldungen DE 43 08 445 oder DE 43 08 347. Die dort beschriebenen Polyurethan-Gele und die daraus hergestellten Schäume sind zum Teil selbsthaftende Systeme, die wässrige Flüssigkeiten im Bereich von wenigen Prozenten ihres Eigengewichtes bis zu mehr als dem 100-fachen ihres
- 15 Eigengewichtes absorbieren können, wenn gegebenenfalls Füllstoffe wie zum Beispiel flüssigkeitsabsorbierende Polymere eingearbeitet werden.

- Als Aufbaukomponenten dienen bei den in den erwähnten Dokumenten beschriebenen Gelen und Schaumgelen neben Polyhydroxyverbindungen aromatische oder alipha-
- 20 tische Polyisocyanate (in der Praxis werden tatsächlich aber ausschließlich aromatische Polyisocyanate verwendet). Sollen die Gele beispielsweise zum Gebrauch als Haftschichten für den Hautkontakt Verwendung finden, dann sind aber mit aliphatischen Isocyanaten hergestellte Gele solchen auf aromatischer Basis vorzuziehen. Versucht man allerdings nach den in den obigen Dokumenten beschriebenen Rezep-
- 25 turen hydrophile Gele auf Basis aliphatischer Isocyanate herzustellen, erhält man wegen der geringen Reaktivität der aliphatischen NCO-Gruppen nur sehr langsam ausreagierende Reaktionsmischungen, wenn man zur Vermeidung von Hautunverträglichkeiten nicht hohe Konzentrationen der dort angegebenen Amine oder Metallsalze als Katalysatoren verwenden kann. Ein weiterer Nachteil der nach den obigen
- 30 Veröffentlichungen hergestellten aliphatischen Gele ist, daß sie äußerst empfindlich gegen oxidativen Abbau sind, welcher sehr rasch zur völligen Zerstörung des Gels

- 2 -

(Verflüssigung) führt und diese Gele für eine kommerzielle Verwendung unbrauchbar macht.

Bei speziellen Anwendungen, zum Beispiel im medizinischen Bereich, besteht zudem
5 die Anforderung der Materialsterilität.

Es gibt diverse Möglichkeiten, um steriles Material zu erhalten, so zum Beispiel die Strahlensterilisation, eine Gassterilisation mit Ethylenoxid oder die Dampfsterilisation.

10 Die genannten Sterilisationsverfahren werden alle bei der Herstellung medizinischer Produkte oder Gebrauchsmaterialien eingesetzt, allerdings haben alle diese Verfahren spezifische Vor- und Nachteile.

Eine wichtige Methode ist die der γ -Strahlensterilisation. Diese Methode hat den
15 Vorteil, daß das zu sterilisierende Material bereits dicht verpackt sein kann, und keine Rückstände aus dem Sterilisationsprozeß im zu sterilisierenden Material verbleiben. Nachteil ist, daß in vielen Materialien, wie zum Beispiel Materialien organischen Ursprungs oder synthetischen Polymeren, Radikale erzeugt werden, die in der Folge zum Abbau des Materials führen. Das Resultat ist also eine sofortige Zersetzung oder
20 eine deutliche Verminderung der Haltbarkeit des Materials nach der Sterilisation.

Bei den Polyurethan-Gelen oder Polyurethan-Schaumgelen wird dies deutlich am Verlust der Kohäsivität des Gel-Materials. Im Extremfall geht das Gel beziehungsweise das Schaumgel durch die γ -Sterilisation wieder in eine hochviskose Flüssigkeit
25 über.

Aufgabe der Erfindung war es nun, auf Basis aliphatischer Isocyanate und unter Vermeidung aminischer Katalysatoren alterungsbeständige Polyurethan-Gele herzustellen, die trotz der geringen Reaktivität der aliphatischen NCO-Gruppen mindestens
30 ebenso rasch ausreagieren wie die üblichen mit aromatischen Isocyanaten hergestellten, des weiteren Polyurethan-Schaumgele sowie γ -sterilisierbare Polyurethan-Gele und Polyurethan-Schaumgele.

Gegenstand der Erfindung sind daher hydrophile, selbstklebende Polyurethan-Gele bestehend aus

- 5 a) 2 bis 6 Hydroxylgruppen aufweisenden Polyetherpolyolen mit OH-Zahlen von 20 bis 112 und einem Ethylenoxid(EO)-Gehalt von ≥ 10 Gew.-%,
- b) Antioxidantien,
- 10 c) in den Polyolen a) löslichen Wismut-(III)-Carboxylaten auf Basis von Carbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen als Katalysatoren, sowie
- d) Hexamethylen-diisocyanat oder einem modifizierten Hexamethylen-diisocyanat,
- 15 wobei das Produkt der Funktionalitäten der polyurethanbildenden Komponenten a) und d) mindestens 5,2 ist, die Katalysatormenge c) 0,005 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Polyol a) beträgt, die Menge an Antioxidantien b) im Bereich von $\geq 0,1$ Gew.-%, bezogen auf Polyole a), liegt und ein Verhältnis von freien NCO-Gruppen der Komponente d) zu den freien OH-Gruppen der Komponente a) (Iso-
- 20 cyanatkennzahl) im Bereich von 0,30 bis 0,70 gewählt wird.

Erfindungsgemäß werden bevorzugt 3 bis 4, ganz besonders bevorzugt 4 Hydroxylgruppen aufweisende Polyetherpolyole eingesetzt mit einer OH-Zahl im Bereich von 20 bis 112, bevorzugt 30 bis 56. Der Ethylenoxidgehalt liegt bei den erfindungsgemäß

25 eingesetzten Polyetherpolyolen bei vorzugsweise ≥ 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Polyetherpolyole sind als solche an sich bekannt und werden z.B. durch Polymerisation von Epoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Tetrahydrofuran, mit sich selbst oder durch Anlagerung dieser Epoxide,

30 vorzugsweise von Ethylenoxid und Propylenoxid - gegebenenfalls im Gemisch untereinander oder separat nacheinander - an Starterkomponenten mit mindestens 2 reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol,

Dimethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerytrit, Sorbit oder Succrose, hergestellt. Vertreter der genannten, erfindungsgemäß zu verwendenden höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, „Polyurethanes, Chemistry and Technology“ (Saunders-Frisch, 5 Interscience Publishers, New York, Bd. 1, 1962, S. 32-42) aufgeführt.

Als Isocyanatkomponente wird erfindungsgemäß monomeres oder trimerisiertes Hexamethylen-diisocyanat oder auch durch Biuret-, Uretdion-, Allophanatgruppen oder durch Prepolymerisierung mit Polyetherpolyolen oder Mischungen von 10 Polyetherpolyolen auf Basis der bekannten Starterkomponenten mit 2 oder >2 reaktionsfähigen H-Atomen und Epoxiden, wie Ethylenoxid oder Propylenoxid einer OH-Zahl ≤ 850 , bevorzugt 100 bis 600, modifiziertes Hexamethylen-diisocyanat eingesetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von modifiziertem Hexamethylen-diisocyanat, insbesondere durch Prepolymerisierung mit Polyetherdiolen der OH-Zahl 200 bis 600 15 modifiziertes Hexamethylen-diisocyanat. Ganz besonders bevorzugt sind Modifizierungen des Hexamethylen-diisocyanates mit Polyetherdiolen der OH-Zahl 200-600, deren Restgehalt an monomerem Hexamethylen-diisocyanat unter 0,5 Gew.-% liegt.

20 Als Katalysatoren kommen für die erfindungsgemäßen Polyurethan-Gele in den wasserfreien Polyetherpolyolen a) lösliche Wismut-(III)-Carboxylate auf Basis linearer, verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Carbonsäuren mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 18 C-Atomen in Frage. Bevorzugt sind Wismut-(III)-Salze verzweigter gesättigter Carbonsäuren mit tertiären Carboxylgruppen, wie der 2,2- 25 Dimethyl-Oktansäure (z.B. Versatic-Säuren, Shell). Gut geeignet sind Zubereitungen dieser Bi(III)Salze in überschüssigen Anteilen dieser Carbonsäuren. Hervorragend bewährt hat sich eine Lösung von 1 mol des Bi(III)Salzes der Versatic 10-Säure (2,2-Dimethyloktansäure) in einem Überschuß von 3 mol dieser Säure mit einem Bi-Gehalt von 17%.

30

Erfindungsgemäß werden die Katalysatoren bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 0,3, insbesondere 0,03 bis 0,15 Gew.-% bezogen auf das Polyol a), eingesetzt.

Als Antioxidantien (Stabilisatoren) kommen für die erfindungsgemäßen Polyurethan-Gele und Polyurethan-Schaumgele insbesondere sterisch gehinderte phenolische Stabilisatoren, wie BHT (2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol), Vulkanox BKF (2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methyl-phenol) (Bayer AG), Irganox 1010 (Pentaerythrityl-tetrakis-[3-(3,5-ditert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, Irganox 1076 (Octadecyl-3-(3,5-ditert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat), Irganox 1330 (1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxybenzyl)benzol, Irganox 1520 (2-methyl-4,6-bis[(octylthio)methyl]phenol) (Ciba Geigy) und/oder Tocopherole in Betracht. Bevorzugt werden solche vom Typ α -Tocopherol (Vitamin E) eingesetzt.

Weitere Stabilisatoren sind beispielsweise in Ullmann (Vol. A3, S. 91-111; Vol. A20, S. 461-479; Vol. A23, 381-391) genannt.

Die Stabilisierungseigenschaften der phenolischen Stabilisatoren können durch Zusatz von organisch substituierten Sulfiden oder Disulfiden, wie z.B. Irganox PS800 (3,3'-Thiodipropionsäuredilaurylester) oder Dioctyldidecyl-disulfid, noch verbessert werden. Auch Kombinationen der phenolischen Typen untereinander sind möglich.

Durch den Zusatz der aufgeführten Stabilisatoren wird insbesondere ermöglicht, aus den erfindungsgemäßen Polyurethan-Gelen und Polyurethan-Schaumgelen Produkte herzustellen, die auch mittels einer energiereichen γ -Strahlung sterilisiert werden können. Dies ist insbesondere in der Herstellung von medizinischen Artikeln, wie zum Beispiel Wundversorgungsprodukten (u.a. Wundschnellverbände, Pflaster oder Tamponaden), von hervorragender Bedeutung.

Die Antioxidantien werden bevorzugt in Mengen von 0,15 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Polyol a), eingesetzt. Bei Antioxidantsgemischen, wie sie oben erwähnt sind, werden die Antioxidantien bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 0,5 Gew.-% je Einzelsubstanz, bezogen auf das Polyol a), eingesetzt.

30

Erfindungsgemäß können den hydrophilen Gelmassen die für Polyurethane üblichen Zusatzstoffe, wie Füllstoffe, Farbstoffe, Verdickungsmittel, Streckmittel, Harze etc.,

zugesetzt werden, bevorzugt bis zu 100 Gew.-%, bezogen auf die Polyole a). Als Füllstoffe werden aus der Polyurethan-Chemie an sich bekannte Zusatzstoffe verwendet, wie z.B. Kurzfasern auf anorganischer oder organischer Basis. Als anorganische Füllstoffe seien insbesondere genannt Pulver aus Zinkoxid und
5 Titandioxid sowie Kurzfasern, wie Glasfasern von 0,1 -1 mm Länge. An organischen Füllstoffen seien insbesondere aufgeführt quellfähige Pulver und Fasern mit einer Faserlänge $> 0,01$ mm, z.B. Fasern auf Basis von Polyacrylsäuren und deren Salzen oder anderen, wie sie beispielsweise in Absorbent Polymer Technology (Brannon-Peppas, Harland, ELSEVIER, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 1990, S. 9-22)
10 genannt sind, sowie als Textilfasern eingesetzte Materialien, wie z.B. Polyester- oder Polyamidfasern. Als Farbstoffe oder Farbpigmente sind insbesondere solche zu verstehen, wie sie in Lebensmitteln, Verpackungen oder Kosmetika eingesetzt werden. Flüssige Streckmittel oder Harze sind insbesondere polymere Vinylverbindungen, Polyacrylate und sonstige in der Klebstofftechnik üblichen Copolymere, die
15 Hafteigenschaften beeinflussen können.

Weiterhin können die hydrophilen Gelmassen erfindungsgemäß auch geschäumt werden, wobei die Dichte des geschäumten Gels auf bis zu $1/6$ der Ausgangsdichte der Gelmasse reduziert wird. Als Schäumungsmittel können in der Polyurethanchemie
20 gängige Schäumungsmittel verwendet werden. Hierzu zählt beispielweise chemisch in situ erzeugtes Kohlendioxid als Reaktionsprodukt aus Isocyanat mit Wasser oder physikalisch wirkende, wasserfreie Treibmittel wie niedrig siedende Flüssigkeiten, beispielsweise FKW 113, HFCKW 22 oder n- und iso-Pentan, Cyclopentan, Butane und Hexane. Weitere sind beispielsweise im Kunststoff Handbuch, Nr. 7, Poly-
25 urethane (Becker, Braun, Carl Hanser, München-Wien, 1993, S. 115-118) beschrieben. Insbesondere eignen sich jedoch inerte Gase zur Schäumung der erfindungsgemäßen Polyurethanmassen. Hierbei werden Gase, wie z.B. Stickstoff, Edelgase oder Kohlendioxid, ohne Zusatz von Wasser mit Hilfe handelsüblicher Polyurethan-Mischtechnik eingeschlagen.

30

Die Isocyanatkennzahl (Verhältnis der bei der Reaktion eingesetzten freien NCO-Gruppen zu den freien OH-Gruppen) der erfindungsgemäßen Polyurethan-Gele und der Polyurethan-Schaumgele liegt je nach Funktionalität der eingesetzten Isocyanat-

und Polyolkomponenten im Bereich von 0,3 bis 0,7, bevorzugt im Bereich von 0,42 bis 0,60. Die für die Qualität des Polyurethan-(Schaum-)Geles charakteristische Isocyanatkennzahl kann sehr einfach nach der folgenden Formel abgeschätzt werden:

5

$$\text{Kennzahl} \approx \frac{f(\text{Isocyanat})}{f(\text{Polyol}) \times (f(\text{Isocyanat}) - 1)},$$

wobei

10

f für die Funktionalität der Isocyanat- oder Polyolkomponente steht.

Je nach angestrebter Klebrigkeit und Elastizität des Gels kann die tatsächlich zu verwendende Isocyanatkennzahl um bis zu $\pm 20\%$ von dem berechneten Wert abweichen.

15

Die erfindungsgemäßen Polyurethan-Gelmassen werden hergestellt nach üblichen Verfahren, wie sie beispielsweise beschrieben sind in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Bd. 7, Polyurethane, S. 139 ff, Carl-Hanser Verlag München Wien, 1993.

20 Die erfindungsgemäßen Polyurethan-Gelmassen und Polyurethan-Schaumgelmassen können generell verwendet werden zur Herstellung von Formkörpern und Haftsichten, insbesondere von Produkten, die Kontakt haben mit menschlichen und tierischen Geweben, wie mit der Haut, mit Schleimhäuten oder mit offenen Wunden oder mit Körperflüssigkeiten und Sekreten, wie z.B. Speichel, Blut, Wundflüssigkeiten, Urin, Fäkalien oder Schweiß. Die Materialien sind auch für Verklebung und
25 Fixierung auf der Haut geeignet. Bevorzugt ist der Einsatz in medizinischen Bereichen, insbesondere als schwach oder stark selbstklebende Beschichtungen, eingesetzt als Pflaster, Wundschnellverbände oder zur Verklebung von Wundversorgungsprodukten auf der Körperoberfläche. Sie dienen zusätzlich der Aufnahme von Blut
30 oder Wundsekret sowie der Polsterung und thermischen Isolierung. Durch Schäumung der erfindungsgemäßen Gele kann die Aufnahme von Flüssigkeiten beschleunigt werden. Darüber hinaus wird ein deutlich besserer Polsterungseffekt

sowie eine verbesserte thermische Isolierung erreicht. Weitere Anwendungsgebiete z.B. sind Orthopädieartikel, Hygiene- und Kosmetikartikel oder stark feuchtaufnehmende, quellfähige und polsternde Auflagen und Einlagen, gegebenenfalls auch als druckverteilungsfähige Füllmassen für Kissen oder Polsterelemente.

Beispiele

1. Einsatzkomponenten:

5 1.1 Isocyanat 1 (erfindungsgemäß)

10 7 mol Hexamethylendiisocyanat und 1 mol eines Polypropylenoxidiols mit einem mittleren Molgewicht von 400 (OHZ = 280) wurden bei 80°C. umgesetzt. Anschließend wurde der Überschuß an monomerem Diisocyanat in einem Verdampfer bei ca. 0,5 mbar bis zu einem Restgehalt von ca. 0,2 Gew.-% destillativ entfernt. Das verbleibende NCO-Prepolymer hatte einen NCO-Gehalt von 12,6 Gew.-% und eine Viskosität (bei 23°C) von 2500 mPa*s.

15 1.2 Isocyanat 2 (Vergleich)

20 NCO-Prepolymer hergestellt aus 5,1 mol 4,4'-MDI und einem Mol eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 220. Die Ausgangsstoffe wurden bei 80°C umgesetzt. Man erhält ein NCO-Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 22,7 %.

1.3 Basispolyol

25 Polyether-Polyol des folgenden Aufbaus:
Pentaerythrit + Propylenoxid + Ethylenoxid-Mischpolymerisat mit Ethylenoxid-Endblock.

Funktionalität: 4; OHZ (OH-Zahl): 35; Mittleres Molgewicht: 6400 (berechnet),

Ethylenoxid-Gehalt: 20 Gew.-%.

30 Dem Basispolyol wurden vor der Verarbeitung zum Gel 0,50 Gew. % BHT zugesetzt.

1.4 Bi(III)Salz-Katalysator

5 Lösung von 1 mol des Bi(III)Salzes mit 2,2-Dimethyloctansäure in 3 mol 2,2-Dimethyloctansäure (mit einem Wismutgehalt von ca. 17 Gew.-%); (im Handel erhältlich unter der Bezeichnung Coscat 83; Hersteller: Cosan Chemical Corp., Carlstadt, N.J., USA)

2. Messungen zur Reaktionsgeschwindigkeit

10 Als Maßstab für die Reaktivität wurde die Gelzeit der Mischung bei Raumtemperatur (23°C) bestimmt: 1000 g des Basispolyols wurde mit dem Katalysator versetzt und in einer 1 l Rührapparatur 2 h lang bei RT homogenisiert. 100 g dieser Mischung wurden mit 10,4 oder 5,7 g der Isocyanate 1 oder 2 versetzt und 1 Minute lang mit einem Glasstab intensiv
15 vermischt. Die Prüfung der Gelierung erfolgte im Minutenabstand: Die Gelierzeit war erreicht, sobald die Reaktionsmischung nicht mehr fließfähig war und beim schnellen Herausziehen des Glasstabes das anhaftende Gel abriß.

20 In allen Beispielen wurde dasselbe Basispolyol verwendet. Die Gelzeit von Vergleichsbeispiel 1 gibt die Geschwindigkeit der Gelbildung vor, wie sie sich mit einem aromatischen Diisocyanat (Isocyanat 2) in der Praxisverarbeitung bewährt hat.

Die Beispiele 1 und 2 sind erfindungsgemäß. Beispiel 1 belegt, daß der
25 Wismut(III)Salz-Katalysator in der Lage ist, bei Verwendung des aliphatischen Isocyanats 1 die Vernetzung auf das Niveau der Umsetzung des aromatischen Isocyanats 1 in Vergleichsbeispiel 1 zu beschleunigen. Beispiel 2 im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 2 zeigt, daß im Falle der Verwendung des aliphatischen Diisocyanats der Wismut(III)Salz-Katalysator sehr viel wirksamer ist als der
30 üblicherweise als sehr wirksam betrachtete Zinnkatalysator (in Vergleichsbeispiel 2).

	Vergleichs- beispiel 1	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichs- beispiel 2	Einheit
Basispolyol	100	100	100	100	G.T.
DBTL*	0,02	-	-	0,15	G.T.
Bi(III)-Salz-**- Katalysator	-	0,03	0,15	-	G.T.
Isocyanat 2	5,7	-	-	-	G.T.
Isocyanat 1	-	10,4	10,4	10,4	G.T.
Isocyanat- Kennzahl	0,50	0,50	0,50	0,50	
Gelzeit	12	11	3	29	Min.

*Dibutylzinndilaurat

G.T. = Gewichtsteile

5 ** Coscat 83

3. Messungen zur Stabilität

10 Zur Herstellung der Lagerungsmuster wurden das unter 1.3. genannte Polyol
anstatt mit 0.5 Gew.-% BHT vor der Verarbeitung mit dem jeweils zu
untersuchenden Antioxidans oder den Kombinationen versetzt.

3.1 Herstellung der Muster

15 1) A Gewichtsteile (Gew.-Teile) des Basispolyols wurde
gegebenenfalls mit B Gew.-Teilen Antioxidans, C Gew.-Teilen
Katalysator und auch mit E Gew.-Teilen Füllstoff versetzt und
in einer 1l Rührapparatur 2h lang bei Raumtemperatur
homogenisiert (siehe Tabelle 1). Y Gew.-Teile dieser Mischung
20 wurden mit Z Gew.-Teilen Isocyanat 1 oder 2 versetzt und 1
Minute lang mit einem Glasstab intensiv vermischt (siehe
Tabelle 2).

Das noch flüssige Material wurde auf silikonisiertem Papier zu 1 - 2 mm dicken Platten vergossen und 10 min bei 80°C im Trockenschrank gehärtet.

- 5 2) A Gewichtsteile (Gew.-Teile) des Basispolyols wurde mit B Gew.-Teilen Antioxidans, C Gew.-Teilen Katalysator und gegebenenfalls auch mit E Gew.-Teilen Füllstoff versetzt und in einer 5l Rührapparatur 2h lang bei Raumtemperatur homogenisiert. Mit Hilfe einer Standard-Misch- und Dosieranlage zur
- 10 Verarbeitung von Polyurethan- und Klebstoffzubereitungen wurden Y Gew.-Teile dieser Mischung wurden mit Z Gew.-Teilen Isocyanat 1 und gegebenenfalls mit F Gew.-Teilen des Schäumungsmittels intensiv gemischt.
- 15 a) Ca. 10g des fertigen Reaktionsgemisches wurden auf PE-Deckeln zu Platten mit 1-2 mm Dicke vergossen und anschließend für 10 min bei 80 °C im Trockenschrank gehärtet.
- 20 b) Alternativ wurde mit Hilfe eines Rakels die flüssige Masse zu 1-2 mm starken flächigen Gebilden vestrichen. Anschließend wurde das Material bei 18 min 80 °C 18 Minuten gehärtet.
- 25 c) Alternativ wurde mit Hilfe eines Rakels die flüssige Masse zu 1-2 mm starken flächigen Gebilden vestrichen. Anschließend wurde das Material 6 Minuten bei 70 °C gehärtet.

Die Lagerung der Muster erfolgte nicht abgedeckt im Umlufttrockenschrank bei 70°C in Kristallisierschalen mit einem Durchmesser von 23 cm. Die Muster wurden anfangs in Abständen von 1 Woche, später im Abstand von 4 Wochen optisch beurteilt und

30 durch Berühren mit einem Glasstab auf ihre Festigkeit geprüft (siehe Tabelle 3).

Die Muster wurden als zerstört gewertet, wenn sie zerlaufen waren, bröselig oder sehr weich geworden waren.

Tabelle 1: Angaben zur Mischungszusammensetzung

Muster	Vorschrift	Mischung			Katalysator C [Gew.-Teile]	Stabilisator B	Stabilisator B [Gew.-Teile]
		Basispolyol A [Gew.-Teile]	Füllstoff E [Gew.-Teile]				
1	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	BHT + Vit.E	0.1 + 0.5
2	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	ohne	
3	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	ohne	
4	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	ohne	
5	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	ohne	
6	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	ohne	
7	1)	100	42.9		0.5 DBTL	ohne	
8	1)	100	42.9		0.5 DBTL	ohne	
9	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	BHT	0.1
10	2c)	100	40.0		0.02 DBTL	BHT	0.1
11	2c)	100	40.0		0.02 DBTL	BHT	0.1
12	2c)	100	40.0		0.02 DBTL	BHT	0.1
13	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	BHT	0.36
14	1)	100	42.9		0.5 DBTL	BHT + Vit.E	0.1 + 0.5
15	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	Vit.E (DAB)	0.5
16	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	Vit.E (DAB)	0.5
17	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	Vit.E (DAB)	0.1
18	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	Vit.E (92%)	0.1
19	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	Vit.E (92%)	0.2
20	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	Vit.E (92%)	0.5
21	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	Vit.E (92%)	0.8
22	2b)	100	40.0		0.05 Bi(III)S.	Vit.E (92%)	0.5
23	2b)	100	40.0		0.05 Bi(III)S.	Vit.E (92%)	0.5

Muster	Vorschrift	Mischung			Katalysator C [Gew.-%Teile]	Stabilisator B	Stabilisator B [Gew.-%Teile]
		Basispolyol A [Gew.-%Teile]	Füllstoff E [Gew.-%Teile]				
24	2a)	100	40.0		0.1 Bi(III)S.	Vit.E (92%)	0.8
25	2a)	100	40.0		0.1 Bi(III)S.	Vit.E (92%)	0.8
26	2a)	100	40.0		0.1 Bi(III)S.	Vit.E (92%)	0.8
27	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	Vulkanox BKF	0.5
28	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	Vulkanox BKF +Diocetylde- cylsulfid	0.5 + 0.5
29	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	Irganox 1010	0.5
30	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	Irganox 415	0.5
31	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	Irganox 1013	0.5
32	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	Irganox 1076	0.5
33	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	Irganox 1330	0.5
34	1)	100	42.9		0.1 Bi(III)S.	Irganox 1520	0.5
35	1)	100	ohne		0.1 Bi(III)S.	ohne	
36	1)	100	ohne		0.1 Bi(III)S.	ohne	
37	1)	100	ohne		0.1 Bi(III)S.	ohne	
38	1)	100	ohne		0.1 Bi(III)S.	ohne	
39	1)	100	ohne		0.1 Bi(III)S.	BHT	0.1
40	1)	100	ohne		0.1 Bi(III)S.	BHT	0.1
41	1)	100	ohne		0.02 DBTL	ohne	
42	1)	100	ohne		0.02 DBTL	ohne	
43	1)	100	ohne		0.02 DBTL	ohne	
44	1)	100	ohne		0.02 DBTL	ohne	
45	1)	100	ohne		0.02 DBTL	Vit.E (92%)	0.1

Muster	Vorschrift	Mischung			Katalysator C [Gew. -Teile]	Stabilisator B	Stabilisator B [Gew. -Teile]
		Basispolyol A [Gew. -Teile]	Füllstoff E [Gew. -Teile]				
46	1)	100	ohne		0.02 DBTL	Vit.E (92%)	0.1
47	1)	100	ohne		0.02 DBTL	BHT	0.1
48	1)	100	ohne		0.02 DBTL	BHT	0.1

Tabelle 2: Angaben zum Gemisch aus Mischung und Isocyanat

Muster	Vorschrift	Vernetzer D	NCO-Gehalt [%]	Mischung Y [Gew.-Teile]	Isocyanat Z [Gew.-Teile]	Schäumungsmittel F [Gew.-Teile]	Kennzahl
1	1)	Isocyanat 1	13,30	100	6.6		47
2	1)	Isocyanat 1	13,30	100	6.6		47
3	1)	Isocyanat 1	13,30	100	6.6		47
4	1)	Isocyanat 1	13,30	100	8.3		60
5	1)	Isocyanat 1	13,30	100	7.6		55
6	1)	Isocyanat 1	13,30	100	6.9		50
7	1)	Isocyanat 1	13,30	100	6.6		47
8	1)	Isocyanat 1	13,30	100	6.6		47
9	1)	Isocyanat 1	13,30	100	6.6		47
10	2c)	Isocyanat 2	23	100	4.0	0.1 Stickstoff	50
11	2c)	Isocyanat 2	23	100	4.0	0.1 Stickstoff	50
12	2c)	Isocyanat 2	23	100	4.0	0.1 Stickstoff	50
13	1)	Isocyanat 1	13,30	100	6.6		47
14	1)	Isocyanat 1	13,30	100	6.6		47
15	1)	Isocyanat 1	13,30	100	6.6		47
16	1)	Isocyanat 1	13,30	100	6.6		47
17	1)	Isocyanat 1	11,40	100	7		47
18	1)	Isocyanat 1	11,40	100	7		47
19	1)	Isocyanat 1	11,40	100	7		47
20	1)	Isocyanat 1	11,40	100	7		47
21	1)	Isocyanat 1	11,40	100	7		47

Muster	Vorschrift	Vernetzer D	NCO-Gehalt [%]	Mischung Y [Gew. - Teile]	Isocyanat Z [Gew. - Teile]	Schäumungsmittel F [Gew. - Teile]	Kennzahl
22	2b)	Isocyanat 1	11,40	100	8.2	0.1 Stickstoff	50
23	2b)	Isocyanat 1	11,40	100	8.2		50
24	2a)	Isocyanat 1	12,20	100	6.6		44
25	2a)	Isocyanat 1	12,20	100	6.9		46
26	2a)	Isocyanat 1	12,20	100	7.2		48
27	1)	Isocyanat 1	13,30	100	6.7		48
28	1)	Isocyanat 1	13,30	100	6.7		48
29	1)	Isocyanat 1	13,30	100	5		47
30	1)	Isocyanat 1	13,30	100	5		47
31	1)	Isocyanat 1	13,30	100	5		47
32	1)	Isocyanat 1	13,30	100	5		47
33	1)	Isocyanat 1	13,30	100	5		47
34	1)	Isocyanat 1	13,30	100	5		47
35	1)	Isocyanat 1	11,40	100	10,2		45
36	1)	Isocyanat 1	11,40	100	13.5		60
37	1)	Isocyanat 1	11,40	100	16.9		75
38	1)	Isocyanat 1	11,40	100	22.6		100
39	1)	Isocyanat 1	11,40	100	10,2		45
40	1)	Isocyanat 1	11,40	100	13.5		60
41	1)	Isocyanat 2	23	100	5.7		45
42	1)	Isocyanat 2	23	100	6.8		60
43	1)	Isocyanat 2	23	100	8.5		75
44	1)	Isocyanat 2	23	100	11.4		100
45	1)	Isocyanat 2	23	100	5.7		45
46	1)	Isocyanat 2	23	100	6.8		60

Muster	Vorschrift	Vernetzer D	NCO-Gehalt [%]	Mischung Y [Gew. - Teile]	Isocyanat Z [Gew. - Teile]	Schäumungsmittel F [Gew. - Teile]	Kennzahl
47	1)	Isocyanat 2	23	100	5.7		45
48	1)	Isocyanat 2	23	100	6.8		60

Tabelle 3: Ergebnisse der Lagerung der Muster

Muster	unsteril Temperatur: 70 °C Haltbarkeit [Wochen]	steril Temperatur: 70 °C Haltbarkeit [Wochen]	Verfärbung bei Bestrahlung	Strahlendosis [kGy]
1	>74	>74	zitronengelb	28 - 33
2	nicht gepr.	bei Bestrahlung zerstört	-	28 - 33
3	nicht gepr.	bei Bestrahlung zerstört	-	28 - 33
4	nicht gepr.	bei Bestrahlung zerstört	-	28 - 33
5	nicht gepr.	bei Bestrahlung zerstört	-	28 - 33
6	nicht gepr.	bei Bestrahlung zerstört	-	28 - 33
7	nicht gepr.	bei Bestrahlung zerstört	-	28 - 33
8	nicht gepr.	bei Bestrahlung zerstört	-	28 - 33
9	3	3	ganz leicht gelb	28 - 33
10	2	3	ganz leicht gelb	25.5
11	2	4	ganz leicht gelb	32.3
12	2	4	ganz leicht gelb	54.8
13	3	6	ganz leicht gelb	28 - 33
14	35	42	zitronengelb	28 - 33
15	>74	>74	ganz leicht gelb	28 - 33
16	>74	>74	ganz leicht gelb	28 - 33
17	11	1	ganz leicht gelb	28 - 33
18	18	1	ganz leicht gelb	28 - 33
19	32	8	ganz leicht gelb	28 - 33
20	>40	>40	ganz leicht gelb	28 - 33
21	>40	>40	ganz leicht gelb	28 - 33
22	>21	>21	ganz leicht gelb	28 - 33

Muster	unsteril Temperatur: 70 °C Haltbarkeit [Wochen]	steril Temperatur: 70 °C Haltbarkeit [Wochen]	Verfärbung bei Bestrahlung	Strahlendosis [kGy]
23	>21	>21	ganz leicht gelb	28 - 33
24	>20	>20	ganz leicht gelb	28 - 33
25	>20	>20	ganz leicht gelb	28 - 33
26	>20	>20	ganz leicht gelb	28 - 33
27	>71	>71	ganz leicht gelb	28 - 33
28	>71	>71	ganz leicht gelb	28 - 33
29	>54	>54	leicht gelb	28 - 33
30	>54	>54	leicht beige	28 - 33
31	>54	>54	leicht gelb	28 - 33
32	>54	>54	leicht gelb	28 - 33
33	>54	>54	leicht gelb	28 - 33
34	>54	>54	leicht gelb	28 - 33
35	<3 Tage	<3 Tage	farblos	28 - 33
36	<3 Tage	<3 Tage	farblos	28 - 33
37	<3 Tage	<3 Tage	farblos	28 - 33
38	<3 Tage	<3 Tage	farblos	28 - 33
39	>1	>1	zitronengelb	28 - 33
40	>1	>1	zitronengelb	28 - 33
41	>1	>1	leicht gelb	28 - 33
42	>1	>1	leicht gelb	28 - 33
43	>1	>1	leicht gelb	28 - 33
44	>1	>1	leicht gelb	28 - 33
45	>1	>1	dunkelgelb	28 - 33
46	>1	>1	dunkelgelb	28 - 33

Muster	unsteril Temperatur: 70 °C Haltbarkeit [Wochen]	steril Temperatur: 70 °C Haltbarkeit [Wochen]	Verfärbung bei Bestrahlung	Strahlendosis [kGy]
47	>1	>1	dunkelgelb	28 - 33
48	>1	>1	dunkelgelb	28 - 33

- 22 -

In allen Beispielen wurde das beschriebene Basispolyol verwendet.

Die Beispiele 2 bis 8 und 35 bis 38 zeigen, daß grundsätzlich eine Stabilisierung erforderlich ist. Denn bei γ -Strahlensterilisation werden diese Gele soweit abgebaut,
5 daß sie zerfließen oder nach kürzester Zeit zerfallen sind (Vergleich).

Die Beispiele 9 bis 12 sowie 17 bis 18 zeigen, daß bereits niedrige Stabilisatorkonzentrationen eine Stabilisierung der Materialien ermöglichen. Dies ist insbesondere der Fall, wenn das Material γ -sterilisiert wird.

10

Die Beispiele 18 bis 20 zeigen, daß die Stabilität des Materials von der Konzentration des Stabilisators abhängig ist.

Die Beispiele 1, 9, 13 bis 34 sowie 39 bis 40 belegen, daß insbesondere mit höher-
15 molekularen phenolische Stabilisatoren, Gemische hieraus sowie mit Zusatz von sulfidischen Verbindungen selbst unter extremen Temperaturbedingungen bei 70°C im Umlufttrockenschrank teilweise Lagerungszeiten von mehr als einem Jahr realisiert werden können. Damit ist auch unter extremen Bedingungen eine Lagerungsdauer mindestens 5 Jahren auch unter extremen Umwelttemperatureinflüssen möglich.
20 Selbst die Verwendung der Wundschnellverbände in Erste-Hilfe-Kästen, wie sie in Fahrzeugen vorgeschrieben sind, ist durchaus möglich.

Die anderen erfindungsgemäßen Beispiele belegen, daß die verschiedensten Stabilisatoren in dem angegebenen Mengenbereich wirksam wird.

25

Patentansprüche

1. Hydrophile, selbstklebende Polyurethan-Gelmassen aus

5 a) 2 bis 6 Hydroxylgruppen aufweisenden Polyetherpolyolen mit OH-Zahlen von 20 bis 112 und einem Ethylenoxid (EO)-Gehalt von ≥ 10 Gew.-%,

10 b) Antioxidantien,

c) in den Polyetherpolyolen a) löslichen Wismut-(III)-Carboxylate auf Basis von Carbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen als Katalysatoren sowie

15 d) Hexamethyldiisocyanat oder einem modifizierten Hexamethylen-diisocyanat,

20 wobei das Produkt der Funktionalitäten der Polyurethan-bildenden Komponenten a) und d) mindestens 5,2 ist, die Katalysatormenge c) 0,005 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Polyole a), beträgt, die Menge an Antioxidantien b) im Bereich von $\geq 0,1$ Gew.-%, bezogen auf die Polyole a), liegt und ein Verhältnis von freien NCO-Gruppen der Komponente d) zu den freien OH-Gruppen der Komponente a) im Bereich von 0,30 bis 0,70 gewählt wird.

25

2. Hydrophile, selbstklebende Gelmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 3 bis 4 Hydroxylgruppen aufweisende Polyetherpolyole mit einer OH-Zahl von 30 bis 56 und einem EO-Gehalt von ≥ 20 Gew.-% eingesetzt werden.

30

- 24 -

3. Hydrophile Gelmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein durch Prepolymerisierung mit Polyetherdiolen der OH-Zahl 200 bis 600 modifiziertes Hexamethylendiisocyanat als Isocyanat-Komponente eingesetzt wird.
- 5 4. Hydrophile Gelmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß den Gelmassen bis zu 100 Gew.-%, bezogen auf die Polyole a), Zusatzstoffe zugesetzt werden.
- 10 5. Hydrophile Gelmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gelmassen geschäumt werden, wobei die Dichte des geschäumten Gels auf bis zu 1/6 der Ausgangsdichte der Gelmasse reduziert wird.
6. Verwendung der hydrophilen Polyurethan-Gelmassen nach Anspruch 1 für die Herstellung von Formkörpern und Haftschichten.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/02315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G18/73 C08G18/48 C08G18/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 000 955 A (F.E.GOULD ET AL.) 19 March 1991 see column 5, line 4 - line 17; claims 1,7; example 5	1-4
A	US 4 584 362 A (A.R.LECKART ET AL.) 22 April 1986 see column 3, line 42 - column 4, line 3; claim 1	1,2
A	FR 2 343 765 A (S.A. PRB) 7 October 1977 see page 5, line 23 - line 33; claims 1,2	1,2,5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21.10.97

Date of mailing of the international search report

24.10.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Angiolini, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02315

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5000955 A	19-03-91	NONE	
US 4584362 A	22-04-86	CA 1237847 A EP 0196163 A JP 1847835 C JP 61235420 A	07-06-88 01-10-86 07-06-94 20-10-86
FR 2343765 A	07-10-77	LU 74539 A DE 2710815 A GB 1571730 A JP 52128994 A JP 55018444 B NL 7702678 A SE 7702424 A US 4191815 A	27-09-77 15-09-77 16-07-80 28-10-77 19-05-80 14-09-77 13-09-77 04-03-80

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PLI/EP 97/02315

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G18/73 C08G18/48 C08G18/22

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 000 955 A (F.E.GOULD ET AL.) 19.März 1991 siehe Spalte 5, Zeile 4 - Zeile 17; Ansprüche 1,7; Beispiel 5 ---	1-4
A	US 4 584 362 A (A.R.LECKART ET AL.) 22.April 1986 siehe Spalte 3, Zeile 42 - Spalte 4, Zeile 3; Anspruch 1 ---	1,2
A	FR 2 343 765 A (S.A. PRB) 7.Oktober 1977 siehe Seite 5, Zeile 23 - Zeile 33; Ansprüche 1,2 -----	1,2,5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21.10.97

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24.10.97

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Angiolini, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In .tionaler Aktenzeichen

PCT/EP 97/02315

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5000955 A	19-03-91	KEINE	
US 4584362 A	22-04-86	CA 1237847 A	07-06-88
		EP 0196163 A	01-10-86
		JP 1847835 C	07-06-94
		JP 61235420 A	20-10-86
FR 2343765 A	07-10-77	LU 74539 A	27-09-77
		DE 2710815 A	15-09-77
		GB 1571730 A	16-07-80
		JP 52128994 A	28-10-77
		JP 55018444 B	19-05-80
		NL 7702678 A	14-09-77
		SE 7702424 A	13-09-77
		US 4191815 A	04-03-80